

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-140510

(43)Date of publication of application : 08.06.1993

(51)Int.CI.

C09J 4/06

C09J 7/02

C09J 7/02

(21)Application number : 03-334214

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 21.11.1991

(72)Inventor : OURA MASAHIRO

I KIICHI

MORIYAMA TAKAAKI

YOSHIKAWA TAKAO

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE ADHESIVE COMPOSITION, PRESSURE -SENSITIVE ADHESIVE USING THE SAME AND BONDING SHEETS USING THE ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, composed of a monomeric mixture consisting essentially of an alkyl (meth)acrylate, silicone rubber grains and a photopolymerization initiator, capable of providing a pressure-sensitive adhesive excellent in bonding characteristics and low-temperature impact resistance by carrying out the photopolymerization.

CONSTITUTION: The objective photopolymerizable adhesive composition consists essentially of (A) 100 pts.wt. monomeric mixture composed of (A1) 70-99wt.% main monomer, mainly comprising an alkyl (meth)acrylate having a 1-14C alkyl group and optionally containing \leq 30wt.% various vinyl monomers (e.g. styrene) and (A2) 30-1wt.% polar group-containing copolymerizable monomer [e.g. (meth) acrylic acid], (B) 2-60 pts.wt., preferably 5-35 pts.wt. silicone rubber grains having 1-100 μ m grain diameter and (C) 0.01-5 pts.wt., preferably 0.01-2 pts.wt. photopolymerization initiator (e.g. benzoin methyl ether). A pressure-sensitive adhesive is obtained by photopolymerizing this composition and imparting the pressure-sensitive adhesiveness and cohesive force thereto. Furthermore, bonding sheets having at least one layer of the adhesive are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3091783

[Date of registration] 21.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-140510

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 9 J 4/06 7/02	識別記号 J B P J J W J KK	序内整理番号 7921-4 J 6770-4 J 6770-4 J	F I	技術表示箇所
---	--------------------------------	--	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数 5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-334214	(71)出願人 000003984 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日 平成3年(1991)11月21日	(72)発明者 大浦 正裕 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
	(72)発明者 井 紀一 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
	(72)発明者 守山 高明 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
	(74)代理人 弁理士 秤△ぎ▽元 邦夫 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光重合性接着剤組成物とこれを用いた感圧性接着剤およびその接着シート類

(57)【要約】

【目的】 光重合型のアクリル系感圧性接着剤において、低温から高温までの接着特性が良好であると共に、低温での耐衝撃性にすぐれたものを得る。

【構成】 アルキル(メタ)アクリレート単量体を主成分とした単量体混合物に、光重合開始剤と共にシリコーンゴム粒子を所定量配合し、この接着剤組成物を光重合させて、アクリル系の感圧性接着剤を構成させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 つきの a～c 三成分：

- a) アルキル基が平均 1～14 個の炭素原子を有するアルキル（メタ）アクリレート単量体を主成分とする主単量体 70～99 重量%と、極性基含有の共重合性単量体 30～1 重量%とからなる単量体混合物 100 重量部
- b) シリコーンゴム粒子 2～60 重量部
- c) 光重合開始剤 0.01～5 重量部

を必須成分として含有することを特徴とする光重合性接着剤組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の光重合性接着剤組成物を光重合して、感圧接着性および凝集力を付与してなる感圧性接着剤。

【請求項 3】 基材の片面または両面に、請求項 2 に記載の感圧性接着剤の層が設けられてなる接着シート類。

【請求項 4】 感圧性接着剤の層に含まれるシリコーンゴム粒子が、その層の厚さよりも小さい平均粒径を有する請求項 3 に記載の接着シート類。

【請求項 5】 感圧性接着剤の層が多層構造をとつており、そのうちの少なくとも 1 層が請求項 2 に記載の感圧性接着剤の層からなる接着シート類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルキル（メタ）アクリレート単量体などを含む光重合性接着剤組成物と、この接着剤組成物を光重合して感圧接着性および凝集力を付与した感圧性接着剤と、この感圧性接着剤を基材の片面または両面に設けてシート状やテープ状などの形態とした接着シート類に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルキル（メタ）アクリレート単量体を主成分とし、これにアクリル酸などの極性基含有単量体を加えた単量体混合物を共重合させて得られる、アクリル系の感圧性接着剤は、既に公知である。

【0003】アクリル系の感圧性接着剤の製造に際し、アクリル系ポリマーの重合に効果のある多量の溶剤を用いることが多いが、この多量の溶剤の安全性と環境上の制約から、最近では、エマルジョン重合や紫外線照射による光重合が多く用いられつつある。特に、光重合した感圧性接着剤は、その製造工程で溶剤を全く使用しないため、安全性と環境改善の効果がある。

【0004】この安全性と環境改善の観点とは別に、近年、感圧性接着剤の使用範囲が広がり、これまで屋内でのみ用いられていた家電用品などが屋外でも用いられるようになり、これに伴い持ち運びによる衝撃を頻繁に受けたり、屋外に近い状態で保存されることが多くなってきた。このため、要求される特性も高度化する傾向にあり、特に、使用される温度範囲が広がり、今まで以上に低温や高温での接着特性の向上が必要となつており、また -10～30 °C の通常の温度での接着特性も当然要求

される。

【0005】この要求に対し、アクリル系ポリマーのガラス転移温度を低くして、低温での接着特性を向上させることができているが、この場合、通常の温度での凝集力が低下する傾向があり、好ましくない。

【0006】特開昭 57-47308 号公報には、アルキル（メタ）アクリレート単量体 100 重量部に、実質上飽和の粘着付与樹脂重合体 50～250 重量部と、上記の単量体に溶解した非晶質エラストマーブロツク共重合体 4～150 重量部を加えた光重合型の感圧性接着剤が示されている。しかし、粘着付与樹脂重合体の使用量が非常に多いために、ポリマーのガラス転移温度を著しく増大させ、低温での耐衝撃性が低下する問題がある。

【0007】特開平 2-45580 号公報、特開平 2-47182 号公報には、アクリル系ポリマーに、このポリマーよりもガラス転移温度の低い炭化水素エラストマーを加えた感圧性接着剤が示されている。しかし、上記の炭化水素エラストマーの使用は、低温での耐衝撃性に好結果を与えるが、耐老化性、耐熱性、高温での接着特性に問題をきたし、使用範囲の拡大に伴い要求される高強度の接着特性を必ずしも満足できるものではない。

【0008】特開昭 63-72532 号公報には、弾性非粘着性中空熱可塑性重合体球を含ませた感圧性接着剤被覆シート材料が示されているが、低温での接着特性が十分とは言えない。特開平 1-284572 号公報には、電離放射線硬化型粘着剤に有機樹脂微粉末を含ませたものが示されているが、低温での接着力や耐衝撃性の面で満足できるものではない。

【0009】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の事情に鑑み、光重合型のアクリル系感圧性接着剤において、低温から高温までの接着特性が良好であると共に、低温での耐衝撃性にすぐれたものを得ることを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、光重合させるべき接着剤組成物中にシリコーンゴム粒子を添加したときに、低温から高温までの接着特性が良好であるうえに、低温での耐衝撃性にもすぐれた感圧性接着剤が得られることが知り、本発明を完成するに至つた。

【0011】すなわち、本発明は、つきの a～c 三成分：

- a) アルキル基が平均 1～14 個の炭素原子を有するアルキル（メタ）アクリレート単量体を主成分とする主単量体 70～99 重量%と、極性基含有の共重合性単量体 30～1 重量%とからなる単量体混合物 100 重量部
- b) シリコーンゴム粒子 2～60 重量部
- c) 光重合開始剤 0.01～5 重量部

50 を必須成分として含有することを特徴とする光重合性接

着剤組成物に係るものである。

【0012】また、本発明は、上記の光重合性接着剤組成物を、紫外線などの光照射により光重合させて、感圧接着性および凝集力を付与したアクリル系感圧性接着剤と、さらにこの感圧性接着剤を基材の片面または両面に設けてシート状やテープ状などの形態とした接着シート類に係るものである。

【0013】

【発明の構成・作用】本発明におけるa成分としての単量体混合物は、アルキル(メタ)アクリレート単量体を主成分とする主単量体と、極性基含有の共重合性単量体との混合物からなるものであり、前者の主単量体としては、主成分としてのアルキル(メタ)アクリレート単量体のほかに、酢酸ビニル、スチレンなどの一般的なアクリル系感圧性接着剤の改質用単量体として知られる各種のビニル系単量体を、主単量体中、通常30重量%以下の割合で使用することができる。

【0014】アルキル(メタ)アクリレート単量体としては、たとえば、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレートなどのアルキル基の炭素数が1～14の範囲にあるものがいずれも使用可能である。

【0015】極性基含有の共重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸などの不飽和酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有単量体などが用いられる。

【0016】アルキル(メタ)アクリレート単量体を主成分とする主単量体と、極性基含有の共重合性単量体との使用割合としては、前者が70～99重量%、後者が30～1重量%となるようにすべきであり、特に好ましくは前者が90～98重量%、後者が10～2重量%となるようにするのがよい。これらの範囲外では、接着特性上好ましい結果が得られない。

【0017】本発明におけるb成分としてのシリコーンゴム粒子は、たとえば、ジメチルジクロロシランの加水分解によるシラノールの重縮合により、またジメチルシリコサン単位の一部をビニル基で置換したものや、メチルフェニルシリコサンを共重合することなどにより、得られるもので、そのガラス転移温度としては、-100～-120°C程度のものである。市販品としては、たとえば、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製のトレフィルE-500、トレフィルE-501などを挙げることができる。

【0018】このシリコーンゴム粒子は、種々の粒子形状をとりうるが、好ましくは球状であるのがよい。平均粒径は、この粒子を含む感圧性接着剤の層を基材の片面

または両面に設けて接着シート類を作製する場合に、上記層の厚さよりも小さい平均粒径となるようにするのがよく、通常は1～100μmの範囲から適宜設定することができる。

【0019】このようなシリコーンゴム粒子を用いると、低温での接着力や耐衝撃性にすぐれ、かつ凝集力の面でも満足できる感圧性接着剤を得ることが可能となる。このシリコーンゴム粒子の使用量としては、前記のa成分100重量部あたり、通常2～60重量部、好ましくは5～35重量部とするのがよい。2重量部より少ないと、上記の作用効果が得られず、また60重量部より多くなると、通常の温度での接着特性が損なわれる。

【0020】本発明におけるc成分の光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル、アニソールメチルエーテルなどの置換ベンゾインエーテル、2・2-ジエトキシアセトフェノン、2・2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどの置換アセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換アルファーケトール、2-ナフタレンスルfonylクロライドなどの芳香族スルfonylクロライド、1-フェニル-1・1-ブロバンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)-オキシムなどの光活性オキシムが用いられる。

【0021】このような光重合開始剤の使用量は、前記のa成分100重量部あたり、通常0.01～5重量部、好ましくは0.01～2重量部とするのがよい。

0.01重量部より少ないと重合率が下がり、また5重量部より多いと重合率は上がるが分子量が低下して凝集力が不足する。

【0022】本発明の光重合性接着剤組成物は、上記のa～c三成分のほかに、必要に応じて多官能アクリレート単量体を加えてもよい。この単量体としては、たとえば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペントエリスリトールテトラアクリレート、1・2-エチレングリコールジアクリレート、1・6-ヘキサンジオールジアクリレート、1・12-デカンジオールジアクリレートなどの2官能以上の多価アルキルアクリレート単量体が用いられる。

【0023】このような多官能アクリレート単量体を用いる場合の使用量としては、その官能基数などにより多少異なるが、一般には、前記のa成分100重量部あたり、0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部とするのがよい。このような範囲で多官能アクリレート単量体を用いると、上記単量体の架橋効果によつて良好な凝集力が保持される。

【0024】本発明の光重合性接着剤組成物は、上記a～c三成分を必須成分とし、必要により多官能アクリレート単量体を含むものであるが、その取り扱い上、a成分の単量体混合物については、これをc成分の光重合開

始剤の一部を用いてある程度予備重合させておくことができる。

【0025】また、この光重合性接着剤組成物には、上記の成分以外に、任意成分として、可塑剤、軟化剤、充てん剤、顔料、染料、粘着付与樹脂などの従来公知の各種の添加剤を、その光重合性を阻害しない範囲内で適宜配合することができる。

【0026】本発明においては、このような光重合性接着剤組成物を、被着体上に直接塗工するか、または一旦剥離紙上に塗工したうえで、 $400 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度の紫外線を照射して、光重合させることにより、それ自体感圧接着性を有する、粘着化されたアクリル系感圧性接着剤とすることができる。

【0027】また、被着体や剥離紙上に塗工する代わりに、ポリエスチルフィルムなどの合成樹脂フィルムや繊維基材などの各種基材を使用し、この基材の片面または両面に塗設して、これを上記同様に光重合させることにより、シート状やテープ状などの形態とした接着シート類とすることができる。

【0028】さらに、このような接着シート類を得るにあたり、感圧性接着剤の層を多層構造として、そのうちの少なくとも一層を、本発明の接着剤組成物を光重合した層としてもよい。また、単層構造の感圧性接着剤の層において、その一部だけを、本発明の接着剤組成物を光重合した層で構成することもできる。

【0029】このようにして得られる光重合したアクリル系感圧性接着剤は、低温から高温までの接着特性が良好で、しかも低温での耐衝撃性にすぐれるという特徴を有している。この理由は必ずしも明らかではないが、シリコーンゴム粒子を均一に分散させた状態で光重合して、それ自体感圧接着性を有する、粘着化された感圧性接着剤としているため、上記粒子に基づく接着特性や耐衝撃性の改善作用が十分に発現されるためではないかと思われる。

【0030】これに対し、たとえば、本発明のa成分に相当する单量体混合物を用いて溶液重合によりアクリル系ポリマーを得、このポリマー溶液にシリコーンゴム粒子を均一に分散させて感圧性接着剤溶液を調製し、これを塗布乾燥して感圧性接着剤の層を形成したときには、乾燥時にシリコーンゴム粒子の均一分散が損なわれるためか、低温から高温までの接着特性が上記本発明のものに比べてやや低下する傾向がみられるだけでなく、低温での耐衝撃性がほとんど改良されず、本発明の目的を達成できなくなる。

【0031】

【発明の効果】以上のように、本発明では、アルキル(メタ)アクリレート单量体を主成分とした单量体混合物に、光重合開始剤と共にシリコーンゴム粒子を特定量含ませて、光重合させるようにしたことにより、低温から高温までの接着特性が良好で、そのうえ低温での耐衝

撃性にすぐれたアクリル系感圧性接着剤とその接着シート類を得ることができる。

【0032】

【実施例】つぎに、本発明の実施例を記載してより具体的に説明する。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味する。また、接着テープの特性評価は、以下の方法で行つた。

【0033】<接着力> J I S Z-1522に準じ、被着体としてステンレス板を用いて、各温度下での接着力(g/20mm幅)を測定した。

【0034】<対クリープ性ズレ距離>表面がBA仕上げされたステンレス板(30mm×120mm×3.0mm)を使用し、このステンレス板の長尺方向の一端に、接着面積が20mm×10mmとなるように評価用サンプル(幅10mm)を貼り合わせ、30分間放置したのち、40°Cの温度で20分間加熱処理した。つぎに、サンプルが貼つてある方が下になるようにステンレス板を垂直に設定し、サンプルの他端に500gの荷重をかけ、この状態で40°C中での1時間当たりのステンレス板からのサンプルのズレ距離をクリープ試験機で測定した。

【0035】<耐低温衝撃性>ポリ塩化ビニル板(15mm×150mm×3.0mm)に評価用サンプルを5Kgローラで圧着貼付し、これを塗装鋼板(100mm×300mm×2.0mm)の中央部に評価用サンプルを内側にして5Kgローラで圧着貼付し、試験片とした。この試験片を、23±1°Cで24時間保存し、さらに-30°Cで2時間以上放置したのち、衝撃試験機(90度の角度から試験片に衝撃を加えることができるJ I S G-3192に規定する等辺山形鋼を用いたもの)に、ポリ塩化ビニル板を内側にして試験片取付け枠に取付け、90度($\pi/2 \cdot \text{rad}$)の角度から50回の衝撃を与えたときに、上記のポリ塩化ビニル板が試験片から落下するかどうかを調べた。

【0036】実施例1

2-エチルヘキシリーアクリレート90部、アクリル酸10部、2・2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(光重合開始剤)0.05部を、4つ口フラスコに投入し、窒素雰囲気下で紫外線に暴露して部分的に光重合させることにより、コーティング可能なシロツブ(粘度30ボイズ)を得た。

【0037】この部分重合したシロツブ100部に、トリメチロールプロパントリアクリレート0.2部、追加の光重合開始剤0.2部、平均粒径が3μmの球状のシリコーンゴム粒子(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製のトレフィルE-500)15部を、均一混和して、光重合性接着剤組成物を調製した。

【0038】この接着剤組成物を、低接着性剥離処理が施された厚さが25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの上記剥離処理面に、塗工し、さらにこの上に厚さが25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム

を基材として被覆したのち、紫外線を 1500 mJ/cm^2 照射して光重合させて、接着剤層の厚さが $400 \mu\text{m}$ の接着テープを得た。

【0039】実施例2

シリコーンゴム粒子として、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ の球状のシリコーンゴム粒子〔東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製のトレフィルE-501〕15部を用いた以外は、実施例1と同様にして光重合性接着剤組成物を調製し、この組成物を用いて実施例1と同様にして接着テープを作製した。

【0040】実施例3

イソデシルアクリレート90部、アクリル酸10部、2-ヒドロキシエチルアクリレート2部、2・2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(光重合開始剤)0.1部を、4つ口フラスコに投入し、窒素雰囲気下で紫外線に暴露して部分的に光重合させることにより、コーティング可能なシロツブ(粘度50ボイズ)を得た。このシロツブを用いた以外は、実施例1と同様にして光重合性接着剤組成物を調製し、この組成物を用いて実施例1と同様にして接着テープを作製した。

【0041】実施例4

2-エチルヘキシルアクリレート90部、アクリル酸10部、2・2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部、酢酸エチル250部を、4つ口フラスコに投入し、窒素雰囲気下 60°C で10時間重合して、重合体溶液を得た。この重合体溶液に、ポリマー100部に対して、3官能のイソシアネート化合物2部を添加して、感圧性接着剤溶液を調製した。

【0042】つぎに、この接着剤溶液を、低接着性剥離処理が施された厚さが $25 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、乾燥後の厚さが $25 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 40°C で5分間乾燥後、 100°C で5分間乾燥した。これを実施例3で得た接着テープの両面にラミネートロールで圧着したのち、 100°C で2時間エージングを行い、3層構造を有する接着テープを得た。

【0043】比較例1

シリコーンゴム粒子を全く用いなかつた以外は、実施例1と同様にして光重合性接着剤組成物を調製し、この組成物を用いて実施例1と同様にして接着テープを作製した。

【0044】比較例2

シリコーンゴム粒子に代えて、弹性非粘着性中空熱可塑性重合体球〔日本ファイライト(株)製のエクスパンセル551DE〕2部を用いた以外は、実施例1と同様にして光重合性接着剤組成物を調製し、この組成物を用いて実施例1と同様にして接着テープを作製した。

【0045】比較例3

シリコーンゴム粒子に代えて、架橋ポリスチレン球状マイクロビーズ〔住友化学工業(株)製のファインパールPB3011E〕15部を用いた以外は、実施例1と同様にして光重合性接着剤組成物を調製し、この組成物を用いて実施例1と同様にして接着テープを作製した。

【0046】参考例1

2-エチルヘキシルアクリレート90部、アクリル酸10部、2・2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部、酢酸エチル250部を、4つ口フラスコに投入し、窒素雰囲気下 60°C で10時間重合して、重合体溶液を得た。この重合体溶液に、ポリマー100部に対して、平均粒径が $3 \mu\text{m}$ の球状のシリコーンゴム粒子〔東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製のトレフィルE-501〕15部、3官能のイソシアネート化合物2部を添加して、感圧性接着剤溶液を調製した。

【0047】つぎに、この接着剤溶液を、厚さが $25 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、乾燥後の厚さが $400 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 40°C で5分間乾燥後、 100°C で5分間乾燥して、接着テープを得た。

【0048】上記の実施例1～4、比較例1～3および参考例1の各接着テープにつき、その接着特性を調べた結果は、つぎの表1に示されるとおりであつた。

【0049】

【表1】

表1

	接着力 (g / 20mm幅)			対クリープ 性ズレ距離 (mm / 時間)	耐低温 衝撃性
	-10°C	23°C	40°C		
実施例1	2200	1600	2050	0.2	落下せず
〃 2	2250	1600	2000	0.2	落下せず
〃 3	2250	1650	2000	0.1	落下せず
〃 4	2400	2050	2450	0.1	落下せず
比較例1	1200	1250	2400	0.1	落下
〃 2	1100	1550	1400	0.1	落下
〃 3	300	950	1400	0.1	落下
参考例1	2000	1500	1800	0.2	落下

【0050】上記の表1の結果より、本発明の実施例1～4の接着テープは、比較例および参考例の接着テープ*

*に比べ、低温から高温までの接着特性にすぐれ、しかも低温での耐衝撃性にすぐれたものであることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 吉川 孝雄

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内